

PAT-NO: JP409260808A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09260808 A

TITLE: METHOD OF FORMING METAL WIRING BY PHOTOCATALYSTIC
REACTION AND BASE BOARD

PUBN-DATE: October 3, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KAWANO, HIROYASU
TANI, MOTOAKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FUJITSU LTD	N/A

APPL-NO: JP08063028

APPL-DATE: March 19, 1996

INT-CL (IPC): H05K003/18

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable the forming of a metal wiring by irradiation of a visible light at forming such metal wiring by the low temp. process or direct laser beam patterning with a metal contacted with a base board after causing an optical reductive reaction through a photocatalyst contained substance, without using any resist resin.

SOLUTION: A substance having a photocatalyst optically intensified by a pigment 3 is formed on the surface of a base board 1, the board is then immersed in a metal ion-contained water soln. 11 contg. at least alcohol, a laser beam 12 adapted to the optical absorption range of the pigment is used to form specified pattern on the board 1, the board 1 is immersed in a water soln. 4 having a complex-forming power to remove adsorbed metal ions, thus forming a patterned metal film 13 composed of the adsorbed metal atoms only.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-260808

(43)公開日 平成9年(1997)10月3日

(51)Int.Cl.⁶

H 05 K 3/18

識別記号

序内整理番号

7511-4E

F I

H 05 K 3/18

技術表示箇所

C

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全9頁)

(21)出願番号

特願平8-63028

(22)出願日

平成8年(1996)3月19日

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号

(72)発明者 川野 浩康

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内

(72)発明者 谷 元昭

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内

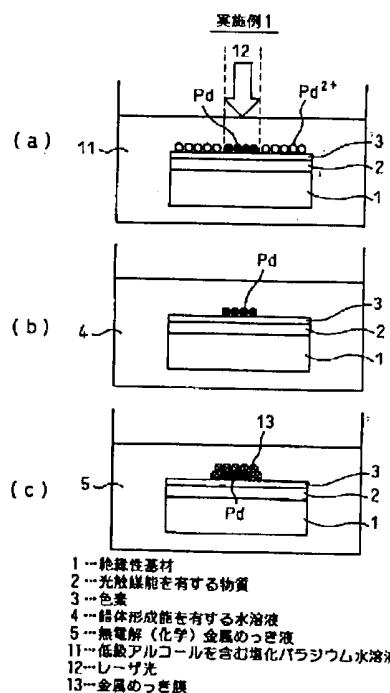
(74)代理人 弁理士 石田 敏 (外3名)

(54)【発明の名称】光触媒反応による金属配線の形成方法及び基材

(57)【要約】

【課題】光触媒能を有する物質を介して、光に還元反応を誘起させて基材上に金属を接触させ、レジスト樹脂を使用することなく、低温プロセスにより、あるいは、レーザ直描により金属配線を形成する場合において、可視光の照射でこのような金属配線の形成を可能にすることを目的とする。

【解決手段】色素3により光増感された光触媒能を有する物質2が表面に形成された基材1を、少なくともアルコールを含む金属イオン含有水溶液11中に浸漬し、色素の光吸収域に応じたレーザ光12により所定のパターンで基材上に描画し、該基材を、錯体形成能を有する水溶液4中に浸漬して吸着金属イオンを除去することにより吸着金属原子のみから成るパターンングされた金属膜13を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 色素により光増感された光触媒能を有する物質が表面に形成された基材を、少なくともアルコールを含む金属イオン含有水溶液中に浸漬し、色素の光吸収域に応じたレーザ光により所定のパターンで基材上に描画し、該基材を、錯体形成能を有する水溶液中に浸漬して吸着金属イオンを除去することにより吸着金属原子のみから成るパターニングされた金属膜を形成する方法。

【請求項2】 光触媒能を有する物質が表面に形成された基材を、少なくともアルコールおよび色素を含む金属イオン含有水溶液中に浸漬し、色素の光吸収域に応じたレーザ光により所定のパターンで基材上に描画し、該基材を、錯体形成能を有する水溶液中に浸漬して吸着金属イオンを除去することにより吸着金属原子のみから成るパターニングされた金属膜を形成する方法。

【請求項3】 色素により光増感された光触媒能を有する物質が表面に形成された基材を、少なくともアルコールを含むパラジウムイオン含有水溶液中に浸漬し、色素の光吸収域に応じたレーザ光により所定のパターンで基材上に描画し、該基材を、錯体形成能を有する水溶液中に浸漬して吸着パラジウムイオンを除去することにより吸着パラジウム原子のみを基材の前記パターン上に選択的に残すことによりパターニングされた金属膜を形成する方法。

【請求項4】 光触媒能を有する物質が表面に形成された基材を、少なくともアルコールおよび色素を含むパラジウムイオン含有水溶液中に浸漬し、色素の光吸収域に応じたレーザ光により所定のパターンで基材上に描画し、該基材を、錯体形成能を有する水溶液中に浸漬して吸着パラジウムイオンを除去することにより吸着パラジウム原子のみを基材の前記パターン上に選択的に残すことによりパターニングされた金属膜を形成する方法。

【請求項5】 光触媒能を有する物質が表面に形成された基材を100°C以上に加熱した後、少なくとも70°C以上まで冷却された基材を、少なくとも色素が溶解されたアルコール溶液中に浸漬することにより得られる、色素により光増感された光触媒能を有する物質が表面に形成された基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光触媒反応を利用した、めっき法による金属配線の形成方法に関する。電子機器に使用される回路基板は、プリント基板に代表されるように、絶縁性の基材（層間絶縁層を含む）と導電性の配線（金属、導電性酸化物を含む）から形成されている。配線の形成方法には大別して導電ペーストを用いる厚膜法と箔やめっき膜、蒸着膜（スパッタ膜やCVD膜を含む）を用いる薄膜法が存在する。配線のパターニングは、厚膜法の場合、導電ペースト印刷技術により形

成することが多く、薄膜法の場合、レジスト樹脂を用いたエッチング技術により形成することが多い。

【0002】このように、配線形成には多種多様な技術が存在し、目的に応じて適当な方法が選択されている。本発明は、このような配線形成技術のうち、所謂薄膜法の技術に属するが、光触媒反応を効果的に利用することにより、容易に金属配線が形成できる方法に関する。

【0003】

【従来の技術】従来の薄膜法による配線形成技術には、主としてめっき及びエッチングの2通りの方法が存在する。これらの方法について下記の通り説明する。

めっき技術

絶縁性基材表面を密着性向上のため梨子地化した後、スズ(IV)イオンおよびパラジウム(II)イオンにより絶縁性基材表面全面に触媒活性化処理を施し、無電解めっき（化学めっき）技術により極薄い種金属膜を絶縁性基材表面全面に形成する。

【0004】この極薄い種金属膜上にめっきレジスト樹脂を塗布し、配線を形成する部分のめっきレジスト樹脂部が開口するようにめっきレジスト樹脂をパターニングする。極薄い種金属膜をカソード（陰極）として電気めっき技術により、めっきレジスト樹脂開口部のみに電気めっき膜を成長させる。

【0005】めっきレジスト樹脂を溶剤等により除去し、電気めっき膜が成長していない極薄い種金属膜だけが露出している部分をエッチング処理し、不要な極薄い種金属膜を除去することにより配線パターンを形成する。

エッチング技術

絶縁性基材表面に金属箔を貼り付けるか真空成膜あるいは電気めっき法により金属膜を成膜し、絶縁性基材表面全面に金属膜を形成する。

【0006】この金属膜上にレジスト樹脂を塗布し、配線を形成する金属膜部分の上にのみレジスト樹脂が残るように（すなわち、配線となる金属膜部分だけにレジスト樹脂によりマスキングを施すように）レジスト樹脂をパターニングする。適当なエッチャントとエッチング技術により不要な金属膜部分にエッチング処理を施し除去することにより配線パターンを形成する。

【0007】上記の2通りの配線形成技術に共通することは、レジスト樹脂を用いることである。また、上記していないが、このレジスト樹脂のパターニングにはフォトマスク（ガラスマスク）を用いた紫外線露光プロセス（所謂フォトリソグラフィ技術）が必要である。上記の2通りの方法に対し、最近、次のような方法も注目されている。

【0008】Arレーザ光直描技術

ところで、最近、このフォトマスクを用いた紫外線露光プロセスによるレジスト樹脂のパターニング技術の抱える問題点、即ち、フォトマスクの製造に要する工数・費

用の発生を削減するため、紫外線領域にのみ感じていたレジスト樹脂を改善して可視光領域（波長488 nm付近）に感じるようとしたレジスト樹脂とピーム直径30～50 μm程度（現状）のアルゴン（Ar）レーザービームを用いたArレーザ光直描技術が開発され一部実用化されている。このArレーザ光直描技術では、レジスト樹脂を必要とはするものの、従来のフォトマスクを介して露光処理していた工程が、Arレーザ光の利用により、あたかもペンでパターンを描くかのようにレジスト樹脂を直接描画（直描）できるため、フォトマスクそのものが不要となり、フォトマスクの製造に要する工数・費用の発生を削減することができる。

【0009】しかし、このArレーザ光直描技術でさえ、レジスト樹脂の使用を省くことは困難である。

ZnOの光触媒性を利用したCuめっき

一方、フォトマスクを用いた紫外線露光プロセスは利用するが、配線パターンの形成にレジスト樹脂を用いない技術が開発された（例えば、「エレクトロニクス実装技術」1995.6 (Vol.11, No. 6) P.32-36参照）。

【0010】この技術は半導性酸化物として知られる酸化亜鉛（ZnO）の紫外光のみに対し作用する光触媒性を利用するが、最大の特徴である。概略は以下の通りである。

プロセス概略

アルミナのような耐熱性基材上にスプレーバイロシス（噴霧熱分解）法によりZnO膜を1 μm程度成膜する。

【0011】この基材をpH調整した塩化パラジウム（II）水溶液中に浸漬してパラジウムイオン（Pd²⁺）をZnO膜表面全面に吸着させ、その後、メタノールやエタノール雰囲気中でフォトマスクを介して紫外線露光することによりZnO膜の光触媒反応（価電子帯に存在する電子が紫外光を吸収することにより伝導帯に励起され、この励起電子がZnO表面から外部に取り出されることで還元作用を引き起こす。この事例では、パラジウムイオンを金属パラジウムに還元することで励起電子は消費される。一方、光励起により価電子帯に生じた正孔は励起電子同様、ZnO表面から外部に取り出されることで酸化作用を引き起こす。この事例では、メタノールやエタノールをホルムアルデヒドやアセトアルデヒドなどのアルデヒド物質に酸化することで正孔は消費される。）を誘起させ、紫外線照射部のみパラジウムイオンを金属パラジウム（Pd）に還元する。または、pH調整した塩化パラジウム（II）水溶液とメタノールやエタノールの混合溶液中に基材を浸漬して、フォトマスクを介して紫外線露光することによりZnO膜の光触媒反応を誘起させ、ZnO膜表面へのパラジウムイオン吸着と金属パラジウムへの選択的還元を同時進行させる。

【0012】パラジウムイオンおよび金属パラジウムが吸着した基材を、pH調整したエチレンジアミン（EDA）水溶液（錯体形成能を有する水溶液）に浸漬して不

要なパラジウムイオンをEDA錯体として除去し、（無電解めっきに対して触媒能を有する）金属パラジウムのみをZnO膜表面に選択的に残す。金属パラジウムのみが吸着した基材を無電解Cuめっき液に浸漬することにより、金属パラジウムを触媒核として無電解Cuめっき膜が析出し、膜厚は薄いものの配線パターンがレジスト樹脂をまったく使用せずに形成できる。

【0013】しかし、この技術はレジスト樹脂の使用は無いものの、ZnOが紫外光に対してのみ光触媒性を示すため、紫外光による露光処理（パターニング）のためにフォトマスクを利用しなければならない。また、ZnO膜の形成に際し、スプレーバイロリシス法が高温を有するプロセスであるため、基材が耐熱性のものに限定されること、あるいは、真空成膜法を利用した場合、基材への制限は緩和されるものの真空プロセスであるため、生産コストの上昇につながることが懸念される。

【0014】ZnOの水溶液（めっき）合成

最近、ZnO膜やTiO₂膜の水溶液（めっき）法による低温での直接合成法が開発され、注目を浴びている。この技術は電気めっき、無電解めっきを問わず、従来のめっきプロセスと同様の方法で容易にZnO膜やTiO₂膜を熱処理等の後工程無しに低温で直接合成できる点に特徴がある。

【0015】特開平6-77626号

この先行技術では、基材の表面に触媒金属錯イオンを含有する触媒処理液を付着させ、次いでパターンマスクを用いて光照射し、光照射部分の触媒活性を失活させ、その後基材を無電解めっき浴に入れ、光未照射部分にNi等のめっき回路を形成させるものである。

【0016】特開昭57-173996号

基板上に、無電解めっきの核たり得る貴金属を還元可能な酸化状態で含み且つ酸化状態の貴金属に対する錯化剤を含む感光剤層を形成し、この感光剤層を露光することにより触媒核たる金属粒子を還元析出させ、感光剤層の未露光部分を除去した後、無電解めっきにより導体回路層を形成するものである。

【0017】特開平7-336022号

光反応性重合触媒を施した絶縁基板の表面に、マスクパターンを通して光照射した後、導電性高分子のモノマーの蒸気又は溶液と接触させると、光の遮られた部分に導電性高分子が重合生成する。この導電性高分子パターンを塩化パラジウム溶液に浸漬後、無電解めっきすると導電性高分子パターン部分のみに金属が析出し、導電性高分子パターンに沿った金属回路が形成される。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明の前提となる技術は、①光を吸収することにより光励起電子が発生する物質（即ち、光触媒）を介して、②光触媒の表面と接する金属イオンを直接還元することにより、③光触媒の表面上にレジスト樹脂を一切用いないで、無電解めっき法

5

により金属膜パターンを析出させる、ことである(図1参照)。

【0019】したがって、光照射部分のみが化学活性な状態となるため、光照射の段階で、金属イオンが金属状態に還元され、光照射部分にのみ無電解めっき金属膜が析出する。また、光未照射部分に残留する金属イオンは、錯体形成能をもつ水溶液中にて金属錯体として光触媒の表面から遊離・除去されるため、光未露光部分には無電解めっき金属膜が析出しない(図2参照)。

【0020】しかしながら、上記事項は、紫外光に対して公知であるが、可視光では従来実現されていなかった。そこで、本発明は、光触媒能を有する物質を介して、光により還元反応を誘起させて基材上に金属を接触させ、レジスト樹脂を使用することなく、場合によっては真空プロセスを使用することなく、あるいは、低温プロセスにより、あるいは、レーザ直描により金属配線を形成する場合において、可視光の照射でこのような金属配線の形成を可能にすることを目的とする。

【0021】

【課題を解決するための手段】ZnOは光吸收端が390 nm程度にあるため、そのままで紫外光に対してのみ光吸収を示すが、可視光に対しては光吸収しない。そこで、本発明では、電子写真の分野で利用されている樹脂感光体(色素)による増感処理により、可視光に対しても光吸収を誘起させることができるとなる、という事実を利用した。

【0022】即ち、請求項1によれば、色素により光増感された光触媒能を有する物質が表面に形成された基材を、少なくともアルコールを含む金属イオン含有水溶液中に浸漬し、色素の光吸収域に応じたレーザ光により所定のパターンで基材上に描画し、該基材を、錯体形成能を有する水溶液中に浸漬して吸着金属イオンを除去することにより吸着金属原子のみから成るバターニングされた金属膜を形成する。

【0023】請求項2によれば、光触媒能を有する物質が表面に形成された基材を、少なくともアルコールおよび色素を含む金属イオン含有水溶液中に浸漬し、色素の光吸収域に応じたレーザ光により所定のパターンで基材上に描画し、該基材を、錯体形成能を有する水溶液中に浸漬して吸着金属イオンを除去することにより吸着金属原子のみから成るバターニングされた金属膜を形成する。

【0024】請求項3では、色素により光増感された光触媒能を有する物質が表面に形成された基材を、少なくともアルコールを含むパラジウムイオン含有水溶液中に浸漬し、色素の光吸収域に応じたレーザ光により所定のパターンで基材上に描画し、該基材を、錯体形成能を有する水溶液中に浸漬して吸着パラジウムイオンを除去することにより吸着パラジウム原子のみを基材の前記パターン上に選択的に残すことによりバターニングされた

10

金属膜を形成する。

【0025】請求項4では、光触媒能を有する物質が表面に形成された基材を、少なくともアルコールおよび色素を含むパラジウムイオン含有水溶液中に浸漬し、色素の光吸収域に応じたレーザ光により所定のパターンで基材上に描画し、該基材を、錯体形成能を有する水溶液中に浸漬して吸着パラジウムイオンを除去することにより吸着パラジウム原子のみを基材の前記パターン上に選択的に残すことによりバターニングされた金属膜を形成する。

【0026】請求項5によれば、光触媒能を有する物質が表面に形成された基材を100°C以上に加熱した後、少なくとも70°C以上まで冷却された基材を、少なくとも色素が溶解されたアルコール溶液中に浸漬することにより得られる、色素により光増感された光触媒能を有する物質が表面に形成された基材が提供される。本発明によれば、基材上に形成された光触媒能を有する薄膜状物質(光増感された物質を含む)に特定波長の可視光を照射することにより光励起電子を発生させ、この光励起電子により金属イオンを直接還元して基材表面に、レジスト樹脂を一切使用しないで、金属膜を選択的に析出・堆積させることができる。

【0027】

【実施例】

実施例1

図3(a)～(c)は本発明の第1実施例に基づいて、光触媒反応を利用しためっき法により、絶縁性基材上に金属配線を形成する工程を示した図である。図中、1は絶縁性基材、例えば、ガラス板やガラスエポキシ板、2は光触媒能を有する物質、例えば、ZnO、3は色素、例えば、シアニン系色素やキサンテン系色素、11は低級アルコールを含む塩化パラジウム水溶液、12はレーザ光、4は錯体形成能を有する水溶液、例えば、エチレンジアミン水溶液、5は無電解(化学)金属めっき液、例えば、無電解Cuめっき液、13は金属めっき膜である。

【0028】以下に工程順に説明する。

① 絶縁性基材1の表面の清浄化(主として脱脂)的目的として、イソプロピルアルコール(IPA)やアセトンに代表される有機溶剤等の溶液中で洗浄処理する。この際に超音波洗浄を併用することにより洗浄効果を向上させることができる。

【0029】また、有機溶剤等による洗浄処理に先立ち、絶縁性基材1を洗剤により洗浄処理することも絶縁性基材1の表面の清浄化に効果がある。

② 絶縁性基材1の表面に光触媒能を有する物質2を薄膜状に形成する。光触媒能を有する物質2の膜厚は0.1～1 μm程度でよい。薄膜形成手段として、無電解(化学)めっきを用いる。但し、無電解めっきに先立ち、硫酸やフッ酸等の強酸性溶液や水酸化ナトリウムや

50

水酸化カリウム等の強アルカリ性溶液等により、絶縁性基材1の表面を梨子地化($R_a = 1.0 \sim 5.0 \text{ nm}$ 程度)することにより、無電解めっきにより形成される光触媒能を有する物質2の絶縁性基材1への密着力を向上させることが好ましい。

【0030】別の薄膜形成手段として、電気めっきを用いる。但し、電気めっきに先立ち、絶縁性基材1の表面を導電性に改質する必要があるため、絶縁性基材1に耐熱性がない場合、絶縁性基材1の表面全面に無電解めっき法によりNi膜やCu膜等を形成するか、イオンプレーティングやスパッタリング等の真空成膜法により導電性膜を形成しなければならない。絶縁性基材1に耐熱性がある場合、同様に無電解めっき法や真空成膜法により導電性膜を形成してもよいし、例えば、ゾルゲル法やペースト印刷法により導電性酸化物膜であるITO膜やRuO₂膜、導電性金属膜であるCu膜やAg-Pd膜を形成してもよい。

【0031】更に別の薄膜形成手段として、イオンプレーティングやスパッタリング等の真空成膜法を用いてもよい。この成膜に先立ち逆スパッタ(スパッタエッチング)を絶縁性基材1の表面に施すことにより、光触媒能を有する物質2の絶縁性基材1への密着力を向上させることが好ましい。更に別の薄膜形成手段として、絶縁性基材1に耐熱性がある場合、ゾルゲル法やスプレーバイロリシス(噴霧熱分解)法等を用いてもよい。

③ ②で得られた絶縁性基材1を、メチルアルコール等の有機溶剤に色素(3)を溶解した溶液中に含浸して、色素3を絶縁性基材1の表面、即ち、光触媒能を有する物質2の表面に吸着させる。この際、溶液中に無水フタル酸やヨウ素等の電子受容性物質を $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 程度添加し、②で得られた、絶縁性基材1、即ち光触媒能を有する物質2の色素増感効果を向上させることが好ましい。

④ 図3(a)に示すように、メチルアルコール等の低級アルコールを含む塩化パラジウム水溶液11(塩化パラジウム濃度 $1 \sim 4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 、pH 1~4)中に③で得られた絶縁性基材1を浸漬し、色素3の光吸収域に応じた波長を発するレーザ光12、例えば、波長488nmのArレーザ光をビーム状に絞り(集光し)、ペンで配線パターンを描くように、このレーザ光を用いて③で得られた絶縁性基材1上に直接描画(直描)し、パラジウムイオンPd²⁺の絶縁性基材1への吸着および金属パラジウムPdへの選択的還元を行う。

【0032】この場合において、上記③と④の工程をあわせても処理しても同様の効果が得られる。即ち、メチルアルコール等の低級アルコールを含む塩化パラジウム水溶液11(塩化パラジウム濃度 $1 \sim 4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 、pH 1~4)中に色素3を溶解し、この溶液中に③で得られた絶縁性基材1を浸漬し、色素3に応じた波長を発するレーザ光、例えば、波長488nmのArレー

ザ光をビーム状に絞り(集光し)、ペンで配線パターンを描くように、このレーザ光を用いて②で得られた絶縁性基材1上に直接描画(直描)し、パラジウムイオンPd²⁺の絶縁性基材1への吸着および金属パラジウムPdへの選択的還元を行うようにしても良い。

⑤ 図3(b)に示すように、錯体形成能を有する水溶液4に④で得られた絶縁性基材1を浸漬し、パラジウムイオンPd²⁺の除去を行う。

⑥ 図3(c)に示すように、⑤で得られた絶縁性基材1を無電解(化学)金属めっき液5に浸漬し、無電解金属めっき膜13を形成する。膜厚は $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度である。

⑦ ⑥で得られた絶縁性基材1を電気金属めっき液(図示せず)に浸漬し、無電解金属めっき膜に通電して必要な膜厚になるまで電気金属めっき膜を成長させる。

【0033】実施例2

図4(a)及び(b)は本発明の第2実施例に係る、光触媒反応を利用しためっき法により、絶縁性基材上に金属配線を形成する工程図である。第1実施例と異なる点についてのみ説明する。図中、1は絶縁性基材、例えば、ガラス板やガラスエポキシ板、2は光触媒能を有する物質、例えば、ZnO、3は色素、例えば、シアニン系色素やキサンテン系色素、12はレーザ光、14はメチルアルコール等の低級アルコールを含む硫酸銅水溶液、4は錯体形成能を有する水溶液、例えば、エチレンジアミン水溶液、である。

【0034】以下に工程順に説明する。

①及び② 第1実施例における①及び②の工程と同じである。

③ メチルアルコール等の有機溶剤に色素(3)を溶解した溶液中に②で得られた絶縁性基材1を 1.00°C 以上に加熱し、 7.0°C 程度に冷却後含浸して、この色素3を絶縁性基材1の表面、即ち、光触媒能を有する物質2の表面に吸着させる。この際、第1実施例と同様に、溶液中に無水フタル酸やヨウ素等の電子受容性物質を $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 程度添加し、絶縁性基材1の色素増感効果を向上させることが好ましい。

④ 図4(a)に示すように、メチルアルコール等の低級アルコールを含む硫酸銅水溶液14(硫酸銅濃度 $1 \sim 4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 、pH 1~4)中に③で得られた絶縁性基材1を浸漬し、色素3の光吸収域に応じた波長を発するレーザ光、例えば、波長488nmのArレーザ光をビーム状に絞り(集光し)、ペンで配線パターンを描くように、このレーザ光を用いて③で得られた絶縁性基材1上に直接描画(直描)し、銅イオンCu²⁺の③で得られた絶縁性基材1への吸着および金属銅Cuへの選択的還元を行う。

【0035】この場合において、第1実施例と同様、上記③と④の工程をあわせても処理しても同様の効果が得られる。即ち、メチルアルコール等の低級アルコールを

含む硫酸銅水溶液14(硫酸銅濃度 $1\sim4\times10^{-3}\text{mol/l}$ 、pH1~4)中に色素3を溶解する。②で得られた絶縁性基板1をこの溶液14中に、浸漬し、色素3に応じた波長を発するレーザ光、例えば、波長488nmのArレーザ光をビーム状に絞り(集光し)、ペンで配線パターンを描くように、このレーザ光を用いて絶縁性基材1上に直接描画(直描)し、銅イオンCu²⁺の③で得られた絶縁性基材1への吸着および金属銅Cuへの選択的還元を行うようにしても良い。

④ 図4(b)に示すように、錯体形成能を有する水溶液4に③で得られた絶縁性基材1を浸漬し、銅イオンの除去を行う。

⑤ ③で得られた絶縁性基材1を電気金属めっき液(図示せず)に浸漬し、通電して必要な膜厚になるまで電気金属めっき膜を成長させる。

【0036】なお、④で得られた金属銅の膜厚が薄い場合、無電解めっき法により銅の膜厚を少し厚くした後、⑥の電気金属めっきを施すことが好ましい。

実施例3

図5(a)及び(b)は本発明の第3実施例に係る、光触媒反応を利用しためっき法により、絶縁性基材上に金属配線を形成する工程図である。

【0037】図5において、7は耐熱・絶縁性基材、例えば、ガラス板、2は光触媒能を有する物質、例えば、TiO₂、8は吸水性物質に塩化パラジウム水溶液および低級アルコールを吸収させたもの、例えば、ポリビニルアルコールに塩化パラジウム水溶液およびエチルアルコールを吸収させたもの、15はフォトマスク、16は紫外光、4は錯体形成能を有する水溶液、例えば、エチレンジアミン水溶液、5は無電解(化学)金属めっき液、例えば、無電解Cuめっき液、である。

【0038】上記実施例と異なる点についてのみ、工程順に説明する。

① 耐熱・絶縁性基材7の表面を実施例1と同様に洗浄する。

② 耐熱・絶縁性基材7の表面に光触媒能を有する物質2を薄膜状に形成する。薄膜形成手段として、イオンプレーティングやスパッタリング等の真空成膜法を用いる。この際に成膜に先立ち逆スパッタ(スパッタエッチング)を耐熱・絶縁性基材7の表面に施すことにより、光触媒能を有する物質2の耐熱・絶縁性基材7への密着力を向上させることが可能である。あるいは、薄膜形成手段として、ゾルゲル法やスプレーバイロシス(噴霧熱分解)法等の非真空プロセスを用いてもよい。光触媒能を有する物質2の膜厚は0.1~1μm程度よい。

③ 吸水性物質に塩化パラジウム水溶液(塩化パラジウム濃度 $1\sim4\times10^{-3}\text{mol/l}$ 、pH1~4)および低級アルコールを吸収させたもの8を②で得られた耐熱・絶縁性基材7に塗布する。塗布手段はスピンドルコートやスクリーン印刷等の方法を用いる。膜8の厚さは0.05~1mm程度よい。

リーン印刷等の方法を用いる。膜8の膜厚は0.05~1mm程度よい。

④ ③で得られた耐熱・絶縁性基材7にフォトマスク15を介して紫外光16の露光を施し、パラジウムイオンPd²⁺の光触媒能を有する物質2への吸着および金属パラジウムPdへの選択的還元を行う(図5(a))。

⑤ ③で得られた膜8を耐熱・絶縁性基材7から純水洗浄にて除去する(図5(b))。

⑥ 錯体形成能を有する水溶液4に⑤で得られた耐熱・絶縁性基材7を浸漬し、パラジウムイオンPd²⁺の除去を行う(図5(c))。

⑦ ⑥で得られた耐熱・絶縁性基材7を無電解(化学)金属めっき液5に浸漬し、無電解金属めっき膜を形成する(図5(d))。膜厚は0.1~0.5μm程度である。

⑧ ⑦で得られた耐熱・絶縁性基材7を電気金属めっき液(図示せず)に浸漬し、無電解金属めっき膜に通電して必要な膜厚になるまで電気金属めっき膜を成長させる。

【0039】実施例4

図6(a)~(c)は本発明の第4実施例に基づいて、光触媒反応を利用しためっき法により、絶縁性基材上に金属配線を形成する工程図である。図6において、1は絶縁性基材、例えば、ガラス板やガラスエポキシ板、2は光触媒能を有する物質、例えば、ZnO、3は色素、例えば、シアニン系色素やキサンテン系色素、8は吸水性物質に塩化パラジウム水溶液および低級アルコールを吸収させたもの、例えば、ポリビニルアルコールに塩化パラジウム水溶液およびエチルアルコールを吸収させたもの、15はフォトマスク、16は紫外光、4は錯体形成能を有する水溶液、例えば、エチレンジアミン水溶液、5は無電解(化学)金属めっき液、例えば、無電解Cuめっき液、である。

【0040】以下に工程順に説明する。

①、②及び③ 第1実施例における①、②及び③の工程と同じである。

④ 吸水性物質に塩化パラジウム水溶液(塩化パラジウム濃度 $1\sim4\times10^{-3}\text{mol/l}$ 、pH1~4)および低級アルコールを吸収させたもの8を③で得られた耐熱・絶縁性基材7に塗布する。塗布手段はスピンドルコートやスクリーン印刷等の方法を用いる。膜8の厚さは0.05~1mm程度よい。

⑤ ④で得られた絶縁性基材1に、色素3の光吸収域に応じた波長を発するレーザ光、例えば、波長488nmのArレーザ光をビーム状に絞り(集光し)、ペンで配線パターンを描くように、レーザ光を用いて④で得られた絶縁性基材1上に直接描画(直描)し、パラジウムイオンPd²⁺の④で得られた絶縁性基材1への吸着および金属パラジウムPdへの選択的還元を行う。

⑥ ④で得られた膜8を絶縁性基材1から純水洗浄にて

除去する。

【0041】なお、③～⑥の工程をあわせても行っても同様の効果が得られる。即ち、吸水性物質に塩化パラジウム水溶液（塩化パラジウム濃度 $1\sim4\times10^{-3}\text{mol/l}$ 、pH 1～4）および低級アルコールおよび色素3を吸収させたものを②で得られた絶縁性基材1に塗布し、色素3の光吸収域に応じた波長を発するレーザ光、例えば、波長488 nmのArレーザ光をビーム状に絞り（集光し）、ペンで配線パターンを描くように、レーザ光を用いて得られた絶縁性基材1上に直接描画（直描）し、パラジウムイオンPd²⁺の絶縁性基材1への吸着および金属パラジウムPdへの選択的還元を行う。その後、絶縁性基材1上の吸水性物質に塩化パラジウム水溶液および低級アルコールおよび色素3を吸収させたものを純水洗浄にて除去する。

⑦ 錫体形成能を有する水溶液4に⑥で得られた絶縁性基材1を浸漬し、パラジウムイオンPd²⁺の除去を行う（図6（b））。

⑧ ⑦で得られた絶縁性基材1を無電解（化学）金属めっき液5に浸漬し、無電解金属めっき膜を形成する（図6（c））。膜厚は0.1～0.5 μm程度である。

⑨ ⑧で得られた耐熱・絶縁性基材7を電気金属めっき液（図示せず）に浸漬し、無電解金属めっき膜に通電して必要な膜厚になるまで電気金属めっき膜を成長させる。

【0042】実施例5

図7（a）及び（b）は本発明の第5実施例に係る、光触媒反応を利用しためっき法により、絶縁性基材上に金属配線を形成する工程図である。図中、1は絶縁性基材、例えば、ガラス板やガラスエポキシ板、2は光触媒能を有する物質、例えば、ZnO、3は色素、例えば、シアニン系色素やキサンテン系色素、9は吸水性物質に硫酸銅水溶液および低級アルコールを吸収させたもの、例えば、ポリビニルアルコールに硫酸銅水溶液およびエチルアルコールを吸収させたもの、12はレーザ光、4は錫体形成能を有する水溶液、例えば、エチレンジアミン水溶液、である。

【0043】以下に、上記実施例と異なる点についてのみ、製造工程を説明する。

①、②及び③ 第1実施例における①、②及び③の工程と同じである。

④ 吸水性物質に硫酸銅水溶液（硫酸銅濃度 $1\sim4\times10^{-3}\text{mol/l}$ 、pH 1～4）および低級アルコールを吸収させたものを⑨で得られた絶縁性基材1に塗布する。

塗布手段はスピンドルコートやスクリーン印刷等の方法を用いる。膜9の膜厚は0.05～1 mm程度でよい。

⑤ ④で得られた絶縁性基材1に、色素3の光吸収域に応じた波長を発するレーザ光、例えば、波長488 nmのArレーザ光をビーム状に絞り（集光し）、ペンで配線パターンを描くように、レーザ光を用いて得られた絶

縁性基材1上に直接描画（直描）し、銅イオンCu²⁺の④で得られた絶縁性基材1への吸着および金属銅Cuへの選択的還元を行う。

⑥ ⑤で得られた絶縁性基材1上の吸水性物質に硫酸銅水溶液および低級アルコールを吸収させたもの9を純水洗浄にて除去する。

【0044】なお、③～⑥の工程をあわせても行っても同様の効果が得られる。即ち、吸水性物質に硫酸銅水溶液（硫酸銅濃度 $1\sim4\times10^{-3}\text{mol/l}$ 、pH 1～4）および低級アルコールおよび色素3を吸収させたものを②で得られた絶縁性基材1に塗布し、色素3の光吸収域に応じた波長を発するレーザ光、例えば、波長488 nmのArレーザ光をビーム状に絞り（集光し）、ペンで配線パターンを描くように、レーザ光を用いて得られた絶縁性基材1上に直接描画（直描）し、銅イオンCu²⁺の絶縁性基材1への吸着および金属銅Cuへの選択的還元を行う。その後、絶縁性基材1上の吸水性物質に硫酸銅水溶液および低級アルコールおよび色素3を吸収させたものを純水洗浄にて除去する。

⑦ 錫体形成能を有する水溶液4に⑥で得られた絶縁性基材1を浸漬し、銅イオンCu²⁺の除去を行う。

⑧ ⑦で得られた絶縁性基材1を電気金属めっき液（図示せず）に浸漬し、通電して必要な膜厚になるまで電気金属めっき膜を成長させる。

【0045】なお、⑦で得られた金属銅の膜厚が薄い場合、無電解めっき法により銅の膜厚を少し厚くした後、電気金属めっきを施すことが望ましい。以上、添付図面を参照して本発明の実施例について詳細に説明したが、本発明は上記の実施例に限定されるものではなく、本発明の精神ないし範囲内において種々の形態、変形、修正等が可能であることに留意すべきである。

【0046】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば光触媒反応を効果的に利用することにより、レジスト樹脂を使用することなく、容易にめっき法により金属配線を形成することが可能となり、回路基板製造の低コスト化に寄与するところが大きい。また、本発明によれば、光触媒能が色素により光増感されているので、可視光を照射することにより光励起電子を発生させることができるるので、めっき処理の適用を広げることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の前提となる原理を説明する図である。

【図2】本発明の原理を説明する図である。

【図3】本発明の第1実施例の構成図である。

【図4】本発明の第2実施例の構成図である。

【図5】本発明の第3実施例の構成図である。

【図6】本発明の第4実施例の構成図である。

【図7】本発明の第5実施例の構成図である。

【符号の説明】

1…絶縁性基材

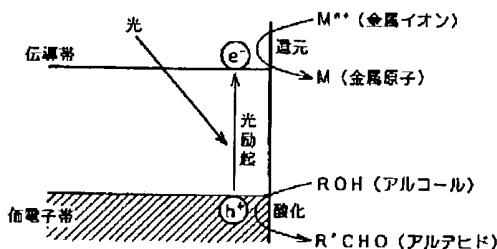
13

2…光触媒能を有する物質
 3…色素
 4…錯体形成能を有する水溶液
 5…無電解（化学）金属めっき液
 6…電気金属めっき液
 7…耐熱・絶縁性基材
 8…吸水性物質に塩化パラジウム水溶液及び低級アルコールを吸収させたもの

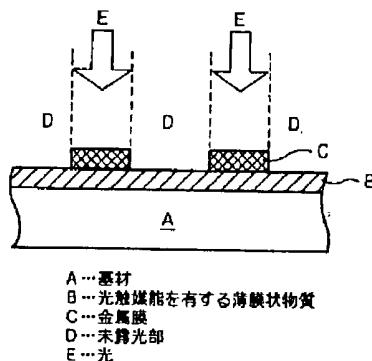
14

9…吸水性物質に金属イオン含有水溶液及び低級アルコールを吸収させたもの
 11…低級アルコールを含む塩化パラジウム水溶液
 12…レーザ光
 13…金属膜
 14…低級アルコールを含む硫酸銅水溶液
 15…フォトマスク
 16…紫外光

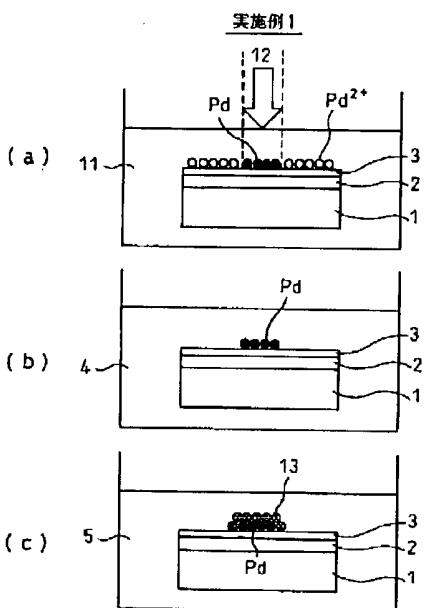
【図1】



【図2】

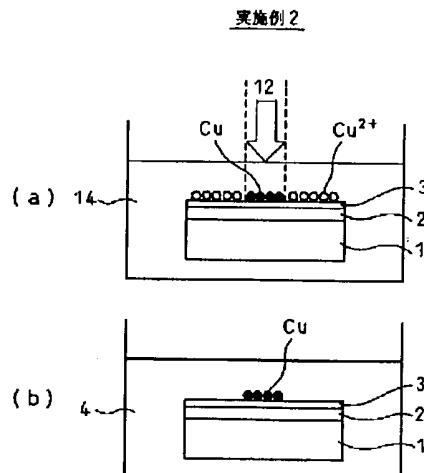


【図3】



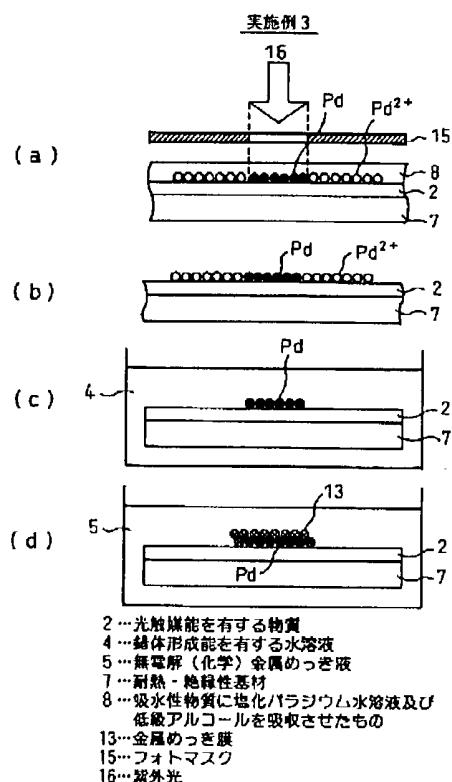
1…絶縁性基材
 2…光触媒能を有する物質
 3…色素
 4…錯体形成能を有する水溶液
 5…無電解（化学）金属めっき液
 11…低級アルコールを含む塩化パラジウム水溶液
 12…レーザ光
 13…金属めっき層

【図4】

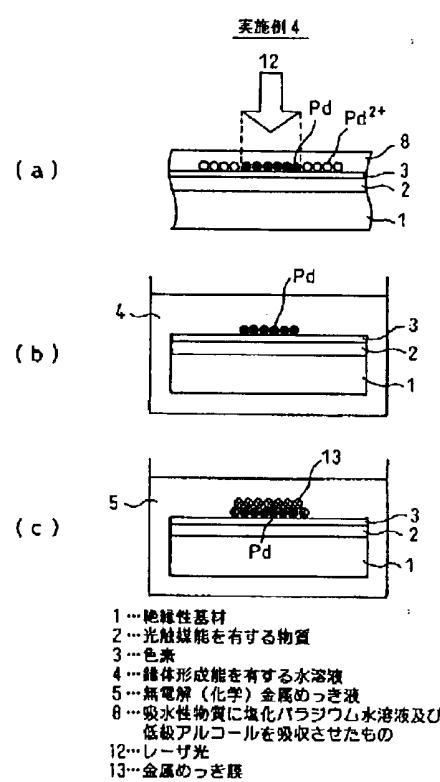


1…絶縁性基材
 2…光触媒能を有する物質
 3…色素
 4…錯体形成能を有する水溶液
 12…レーザ光
 14…低級アルコールを含む硫酸銅水溶液

【図5】



【図6】



【図7】

